N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 8250

Article principal

recouvrant en partie

la T H E S E présentée

pour l'obtention

du grade de DOCTEUR ES SCIENCES

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par Monsieur Michel CORNET

Sujet de la thèse : Etude de la fragilisation du fer par l'hydrogène : Comportement en traction du fer et du fer-carbone purs hydrogénés ; diffusion de l'hydrogène dans le fer écroui.

soutenue le : 29 Mars 1973

devant la Commission d'examen composée de :

- M. Jean TALBOT Président
- M. André MICHEL Examinateur
- Mme Simone TALBOT-BESNARD "
- M. Georges CHAUDRON Invité

Influence de l'écrouissage par traction sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer de zone fondue

par

M. CORNET et Mme S. TALBOT-BESNARD

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Extrait de « CORROSION »
Vol. 20 - N° 8 - Décembre 1972

Influence de l'écrouissage par traction sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer de zone fondue

par M. CORNET et Mme S. TALBOT-BESNARD

INTRODUCTION

L'influence de l'écrouissage sur la diffusion de l'hydrogène dans le fer et les aciers a donné lieu à de nombreuses études dont les résultats ont montré une certaine incohérence [1]. L'existence dans le métal recuit de précipités, inclusions, seconde phase, etc..., entraîne la formation de nombreux défauts de structure au cours de la déformation plastique tels qu'échevaux de dislocations et microvides. L'ensemble de ces défauts préexistants ou créés par la déformation plastique perturbe gravement la diffusion de l'hydrogène d'une façon qui varie, de plus, avec le matériau étudié. Il semble donc que s'impose, pour une telle étude, l'utilisation du fer de zone fondue, dont la pureté chimique et la perfection physique permettent une diffusion de l'hydrogène sans décohésions, soufflures et fissures, aussi bien à l'état recuit [2, 3] qu'après des déformations plastiques importantes [4, 5].

La diffusion a été étudiée dans des membranes de fer de zone fondue écrouies par traction à des taux compris entre 0 et 20 %. Des mesures de résistivité à basse température ont été également entreprises dans ce domaine d'écrouissage afin de mesurer la quantité de défauts introduits.

La variation du cœfficient de diffusion a été analysée en fonction de la quantité de dislocations créées par l'écrouissage sur la base des travaux théoriques de McNabb et Foster [6] et d'Oriani [7]. Une comparaison avec les résultats publiés sur les aciers a permis de confirmer l'hypothèse de piégeage.

CONDITIONS OPÉRATOIRES

1. - Perméation

La mesure du coefficient de diffusion est effectuée sur des membranes planes d'épaisseur 0,18 cm. Elles sont découpées dans la partie utile d'éprouvettes parallélépipédiques de traction recuites 12 h à 850°C sous hydrogène et allongées par traction d'un taux

$$\varepsilon = \frac{L\text{-}L_o}{L_o} \leq 0{,}20$$

L_o étant la longueur initiale de la partie utile et L sa longueur après traction.

L'expérience de perméation est réalisée en polarisant cathodiquement l'une des faces de la membrane dans une solution normale d'acide sulfurique additionnée de 5 mg.l^{-1} d'anhydride arsénieux, sous 9 mA.cm^{-2} et en mesurant, par l'intermédiaire de l'augmentation de pression d'une enceinte de volume connu, la quantité d'hydrogène recueillie sur la seconde face.

L'épaisseur de la membrane et la densité de courant ont été choisies pour éviter toute influence des phénomènes de surface sur la valeur du coefficient de diffusion $D\varepsilon$. Ce dernier est mesuré par la méthode du temps de retard.

2. - Résistivité

Une éprouvette parallélépipédique de même section que les éprouvettes de traction précédentes à été écrouie par traction, après recuit sous hydrogène, à des taux croissants. Le quotient de la résistivité sous champ magnétique longitudinal de 1 000 O^e à la température de l'hydrogène liquide par la résistivité à la température de la glace fondante est mesuré après recuit (X_o) et après chaque écrouissage ($X\varepsilon$).

VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION AVEC L'ÉCROUISSAGE PAR TRACTION DISCUSSION EN RELATION AVEC L'EFFET DE PIÉGEAGE PAR LES DISLOCATIONS

Le coefficient de diffusion $D\varepsilon$ décroît lentement, comme le montre la *figure* 1, en fonction du taux d'écrouissage par traction ε. La droite de la *figure* 1 a pour équation

$$D\varepsilon = (8{,}1 - 12{,}5\ \varepsilon)\ 10^{-5} \qquad (1)$$

$D\varepsilon$ est exprimé en cm^{2}s^{-1}.
ε est le taux d'écrouissage précédemment défini.

La diminution du coefficient de diffusion par écrouissage peut être attribuée à un piégeage de

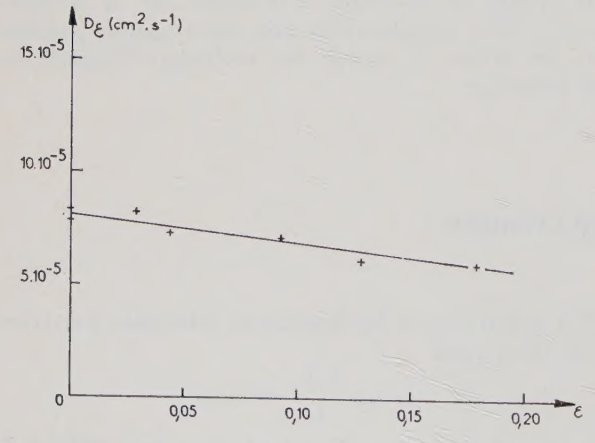

Fig. 1. — Variation du coefficient de diffusion D_ε avec le taux d'écrouissage par traction ε.

l'hydrogène par les défauts créés au cours de la déformation [7]. Dans les aciers, la déformation plastique crée des microfissures : l'hydrogène peut y précipiter sous forme moléculaire, s'adsorber sur les parois. Dans le fer de zone fondue, qu'il soit recuit [8, 9] ou écroui par laminage [4] ou par traction [5], l'étude de la diffusion et de la fragilisation permet d'affirmer que les microfissures ne peuvent se former. Les pièges amenés par la déformation sont donc uniquement, dans le cas du fer de zone fondue, des dislocations.

La quantité de dislocations introduite peut être calculée à partir des mesures de résistivité. L'excès du rapport de résistivité $X\varepsilon$ du métal écroui sur le rapport du métal recuit est représenté sur la *figure* 2 en fonction du taux d'allongement ε. Il augmente linéairement avec ε selon l'expression

$$X\varepsilon - X_o = 4{,}5.10^{-3}\ \varepsilon \qquad (2)$$

En admettant, avec MERKLEN [10], un coefficient d'influence des dislocations sur la résistivité à 20,3°K, dans le fer

$$\frac{\Delta\rho 20{,}3°K}{\triangle} = 7{,}5.10^{-19}\ \Omega.cm^3$$

avec $\triangle$, densité des dislocations en cm^{-2} et une valeur de résistivité à 0°C

$$\rho 273°K = 9.10^{-6}\ \Omega.cm$$

on obtient la variation expérimentale de $\triangle$ avec le taux de déformation ε

$$\triangle = \frac{(X_\varepsilon - X_o)\ \rho 273°K}{7{,}5.10^{-19}}$$

soit $\triangle = 5{,}4.10^{10}\ \varepsilon$ (3)

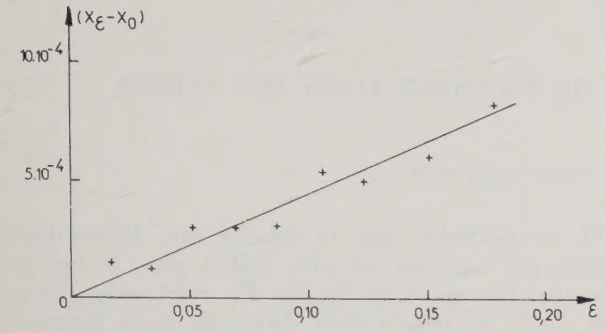

Fig. 2. — Variation de l'excès du rapport de résistivité X_ε du métal écroui d'un taux ε sur le rapport X_o du métal recuit.

$(X = \frac{\text{résistivité à } 20{,}3°K}{\text{résistivité à } 273°K})$.

La concentration des pièges possibles pour l'hydrogène, c'est-à-dire les dislocations, étant ainsi connue, une confirmation de leur rôle doit être apportée par le calcul, à partir des résultats de diffusion, de la concentration des pièges effectifs.

McNabb et Foster [6] ont étudié théoriquement l'effet du piègeage sur le coefficient de diffusion. Dans le cas de nos expériences, cette étude aboutit à une expression de la forme

$$\frac{D}{D_\varepsilon} = 1 + H.N. \qquad (4)$$

dans laquelle

- D est le coefficient de diffusion mesuré sur une membrane recuite et exempte de pièges,
- D_ε est le coefficient de diffusion mesuré sur une membrane écrouie,
- N est la densité de pièges pour cet écrouissage,
- H est une constante qui, dans l'hypothèse, justifiée ici, de l'équilibre local entre l'hydrogène piégé et l'hydrogène diffusible [7] dépend de :
  C_o, la concentration en hydrogène diffusible des couches métalliques proches de la face d'entrée,
  N_L, la densité des sites normaux de diffusion,
  ΔE_X, l'énergie d'interaction hydrogène-pièges.

La valeur de C_o est déterminée par l'expérience et celle de N_L par le calcul. Dans notre cas, où les seuls pièges sont supposés être les dislocations ;

$$\Delta E_X = -6400\ \text{cal.mole}^{-1}$$

énergie d'interaction hydrogène-dislocation obtenue expérimentalement dans le fer par Gibala [11]. La constante H est donc calculable. Sa valeur dans nos expériences est :

$$H = 1{,}08.10^{-19}\ \text{sites}^{-1}.\text{cm}^3 \qquad (5)$$

Les expressions (1), (4) et (5) permettent d'exprimer la variation de la densité des pièges avec le taux d'écrouissage :

$$N = \frac{11{,}6\varepsilon}{8{,}1\text{-}12{,}5\varepsilon}\ 10^{19}\ \text{sites cm}^{-3} \qquad (6)$$

Connaissant indépendamment la densité de dislocations $\triangle$ (éq. 3) et la densité des pièges actifs dans la diffusion N (éq. 6), on peut vérifier que les piéges sont bien les dislocations en utilisant les équations (3) et (6) pour calculer le nombre N_I de sites de piégeage par plan atomique perpendiculaire aux lignes de dislocations.

Gibala [11] a montré que le nombre de plans atomiques perpendiculaires aux dislocations est en moyenne : $10^8.\triangle$.

Par suite, le nombre de sites N_I disponibles sur chaque plan atomique perpendiculaire à une dislocation est :

$$N_I = \frac{N}{10^8.\triangle}$$

soit

$$N_I = \frac{21{,}5}{8{,}1\text{-}12{,}5\ \varepsilon} \qquad (7)$$

Le tableau suivant donne quelques valeurs de N, $\triangle$ et N_I calculées respectivement à partir des expressions (6), (3) et (7).

Les valeurs de N_I ainsi obtenues sont en bon accord avec la valeur $N_I = 5$ obtenue par Chou

ε	0,05	0,10	0,15	0,20
N sites.cm^{-3}	$0{,}08.10^{19}$	$0{,}17.10^{19}$	$0{,}28.10^{19}$	$0{,}42.10^{19}$
Δ cm^{-2}	$0{,}27.10^{10}$	$0{,}54.10^{10}$	$0{,}81.10^{10}$	$1{,}06.10^{10}$
N_I sites	3	3,1	3,5	4

et Li [12] en appliquant leur analyse théorique aux résultats expérimentaux de Podgurski et coll. [13] sur les alliages Fe-Al nitrurés.

Cet accord entre les mesures indépendantes du nombre de sites de piégeage par diffusion et par résistivité en fonction de l'écrouissage et les travaux théoriques de Chou et Li confirment l'hypothèse du piégeage de l'hydrogène par les dislocations dans le fer de zone fondue soumis à la traction et le traitement théorique du phénomène de piègeage proposé par McNabb et Foster [6] et par Oriani [7].

DISCUSSION EN RELATION AVEC L'EFFET DE PIÉGEAGE DANS LES ACIERS

Oriani [7] a utilisé son analyse théorique du piégeage dérivée de l'analyse de McNabb et Foster [6], pour calculer les densités de pièges N dans les aciers écrouis ou non, sur la base des résultats de diffusion publiés par différents auteurs. On constate que la valeur de N pour un acier recuit est égale ou supérieure à 1.10^{19} (d'après les résultats obtenus en [14, 15, 16, 17]). Elle est supérieure à la valeur maximale de N atteinte par le fer de zone fondue écroui. L'examen du tableau suivant montre en outre que la multiplication des dislocations par écrouissage du fer de zone fondue crée un nombre de pièges inférieur d'au moins un ordre de grandeur au nombre de pièges créés par écrouissage de l'acier.

Analyse d'Oriani [7] sur les travaux de Andrew et Coll. [16]	Acier (0,06 % de carbone)	$\varepsilon = 0 \quad N = 1{,}2.10^{19}$ $\varepsilon = 0{,}2 \; N = 3{,}9.10^{19}$ $\Delta N = 2{,}7.10^{19}$
Présente étude	Fer de zone fondue	$\varepsilon = 0{,}05 \; N = 0{,}08.10^{19}$ $\varepsilon = 0{,}2 \quad N = 0{,}42.10^{19}$ $\Delta N = 0{,}34.10^{19}$

Il est probable que la densité des dislocations créées par traction est plus faible dans le fer de zone fondue que dans l'acier. En effet, selon Holden [18], de nombreuses dislocations se forment lors de la traction au voisinage des précipités de carbures. Messager [19] a montré que lorsque la pureté du fer diminue, la largeur des parois des cellules d'écrouissage croît et la densité des dislocations dans les cellules augmente.

D'autre part, le fer de zone fondue expérimenté ici présente une taille de grains importante (7 grains/mm^2). Bien qu'aucune indication précise ne soit donnée à ce sujet, la taille de grains des aciers expérimentés par Andrew et coll. [16] doit être beaucoup plus faible. Or, Keh et Weissman [20] et Morgand [21] montrent que la densité des dislocations est d'autant plus grande, pour un même degré de déformation, que la taille de grains est plus faible.

Ces remarques suggèrent que la différence du nombre de pièges créés par écrouissage de l'acier d'une part et du fer de zone fondue de l'autre, peut être attribuée pour les faibles écrouissages ($0 \leq \varepsilon \leq 0{,}20$) en partie à une différence de densité des dislocations créées, conjointement à l'apparition de microvides dans l'acier, mise en évidence par Keeler et Davis [22] et dont l'effet de piègeage a été analysé par Oriani [7].

CONCLUSION

Cette étude sur la variation du coefficient de diffusion avec l'écrouissage a confirmé l'effet de piégeage produit par les dislocations. La discussion de ces résultats, qui fait appel aux études mathématiques de McNabb et Foster sur le piégeage, à l'analyse de résultats de diffusion d'origines très

diverses fournies par ORIANI, à la mesure de l'énergie d'interaction hydrogène-dislocations par la méthode du frottement interne [11], à l'étude théorique des sites de piégeage des dislocations par CHOU et LI... montre que la diffusion de l'hydrogène dans le fer et les aciers et le phénomène de piégeage qui la perturbe, trouvent une explication de plus en plus complète et cohérente.

Les différences observées dans les valeurs de densité de pièges entre le fer de zone fondue et les aciers ont été expliquées. Leur existence indique que les hypothèses avancées, en particulier par ORIANI, sur la nature très diverse des pièges dans les aciers sont justifiées.

Ces quelques confirmations apportées sur l'état de l'hydrogène dans le fer et les aciers devraient contribuer à fournir une base solide aux études sur la fragilisation par l'hydrogène.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] SMIALOVSKI M. — « Hydrogen in steel » (Pergamon Press, 1962), p. 96.

[2] DADIAN M. et Mme TALBOT-BESNARD S. — *C.R. Acad. Sci. Paris, 256,* (1963), 5348.

[3] DADIAN M. et Mme TALBOT-BESNARD S. — *C.R. Acad. Sci. Paris, 260,* (1965), 1940.

[4] RACZYNSKI W. et Mme TALBOT-BESNARD S. — *C. R. Acad. Sci. Paris, 269,* série C, (1969), 1498.

[5] CORNET M., RACZYNSKI et Mme TALBOT-BESNARD S. — *C.R. Acad. Sci. Paris, 270,* série C, (1970), 1643.

[6] MCNABB A. et FOSTER P. K. — *Trans. AIME, 227,* (1963), 618.

[7] ORIANI R. A. — Acta Met, 18, (1970), 147.

[8] RACZYNSKI W. et Mme TALBOT-BESNARD S. — *C.R. Acad. Sci. Paris, 269,* série C, (1969), 294.

[9] DILLARD J. L. — *Mém. Sci. Rev. Met., 67,* (1970), 767.

[10] MERKLEN P. — Thèse Paris, (1968).

[11] GIBALA R. — *Trans. AIME, 239,* (1967), 1574.

[12] CHOU Y. T. et LI J. C. M. — Proc. of the symposium on « The interaction between dislocations and point defects », Harwell, 1968, Vol. I, p. 105.

[13] PODGURSKI H. H., ORIANI R. A. et DAVIS F. N. — *Trans. AIME, 245,* (1969), 1603.

[14] BECK W., BOCKRIS J. O. M., MCBREEN J. et NANIS L. — *Proc. Roy. Soc. A 290,* (1966), 220.

[15] FOSTER P. K., MCNABB A., et PAYNE C. M. — *Trans. AIME, 233,* (1965), 1022.

[16] ANDREW J. H., LEE H., BHAT U. V. et LLOYD H. K. — *J. Iron. Steel Inst., 165,* (1950), 382.

[17] KIM C. D. et LONGINOW A. W. — *Corrosion, 24,* (1968), 313.

[18] HOLDEN J. — *Acta Met., 8,* (1960), 424.

[19] MESSAGER C. — *Mém. Sci. Rev. Met., 58,* (1961), 357.

[20] KEH A. S. et WEISSMANN S. — « Electron microscopy and Strength of Crystals », Interscience, New York, 1963, p. 231.

[21] MORGAND P. — Thèse Paris, (1964).

[22] KEELER J. H. et DAVIS H. M. — *J. of Metals, 5,* (1953), 44.

S.A. Imprimerie CLERC - 18200 Saint-Amand